

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-030403

(43)Date of publication of application : 31.01.2002

(51)Int.Cl. C23C 2/06
C22C 38/00
C22C 38/06
C23C 2/28
C23C 2/40

(21)Application number : 2000-214833

(71)Applicant : SUMITOMO METAL IND LTD

(22)Date of filing : 14.07.2000

(72)Inventor : HORI MASAHIKO
KOJIMA HIROTATSU

(54) HOT DIP GALVANNEALED STEEL SHEET AND ITS PRODUCTION METHOD

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a hot dip galvanized steel sheet excellent in ductility, in which the base material is excellent in local ductility, and plating wettability and powdering properties are improved and to provide its production method.

SOLUTION: This steel sheet has a composition containing, by mass, 0.05 to 0.2% C, 0.02 to 0.70% Si, 0.5 to 3.0% Mn, 0.005 to 0.10% P, $\leq 0.1\%$ S, 0.10 to 2.0% Al and $\leq 0.01\%$ N, also satisfying $\text{Si}(\%) + \text{Al}(\%) \geq 0.5$, and the balance Fe with inevitable impurities, the base material contains an austenitic phase of $\geq 1\%$ by volume, further, in the plating film, the concentration of Fe is 8 to 15 mass%, also, the average Γ phase thickness in the plating film is $\leq 2 \mu\text{m}$, the maximum $\Gamma 1$ phase length in the thickness direction is $\leq 1.5 \mu\text{m}$, and the relation of the maximum $\Gamma 1$ phase length/the Γ phase thickness ≤ 1.0 is satisfied.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 11.09.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 21.12.2004

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-30403

(P2002-30403A)

(43) 公開日 平成14年1月31日 (2002.1.31)

(51) Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード (参考)
C 2 3 C 2/06		C 2 3 C 2/06	4 K 0 2 7
C 2 2 C 38/00	3 0 1	C 2 2 C 38/00	3 0 1 T
38/06		38/06	
C 2 3 C 2/28		C 2 3 C 2/28	
2/40		2/40	
審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 9 頁)			

(21) 出願番号 特願2000-214833 (P2000-214833)

(22) 出願日 平成12年7月14日 (2000.7.14)

(71) 出願人 000002118

住友金属工業株式会社

大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号

(72) 発明者 堀 雅彦

大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号

住友金属工業株式会社内

(72) 発明者 小嶋 啓達

大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号

住友金属工業株式会社内

(74) 代理人 100081352

弁理士 広瀬 章一

Fターム (参考) 4K027 AA02 AA23 AB02 AB05 AB07

AB28 AB38 AB42 AC73 AE11

AE12 AE18 AE23 AE27

(54) 【発明の名称】 合金化溶融亜鉛めっき鋼板とその製造方法

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 母材が局部延性に優れ、めっき濡れ性およびパウダリング性を改善し、延性に優れた合金化溶融亜鉛めっき鋼板とその製造方法を提供する。

【解決手段】 質量%で C : 0.05%以上0.2%以下、S i : 0.02%以上0.70%以下、M n : 0.5%以上3.0%以下、P : 0.005%以上0.10%以下、S : 0.1%以下、A l : 0.10%以上2.0%以下、N : 0.01%以下で、且つ、 $S i (\%) + A l (\%) \geq 0.5$ を満足すると共に残部が Fe および不可避不純物から成り、母材が、オーステナイト相を体積%で1%以上含有し、さらに、めっき皮膜は、Fe 濃度が8質量%以上15質量%以下であり、且つ、めっき皮膜における「相平均厚み : $2 \mu m$ 以下、厚み方向の最大「 Γ 」相長さ : $1.5 \mu m$ 以下であって、最大「 Γ 」相長さ/「 Γ 」相厚み ≤ 1.0 の関係を満足する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 鋼板母材の表面にめっき皮膜が設けられた合金化溶融亜鉛めっき鋼板であって、前記母材の化学組成が、質量%で、C：0.05%以上0.20%以下、Si：0.02%以上0.70%以下、Mn：0.50%以上3.0%以下、P：0.005%以上0.10%以下、S：0.1%以下、sol. Al：0.10%以上2.0%以下、N：0.01%以下で、且つ、Si (%) + Al (%) \geq 0.5を満足すると共に残部がFeおよび不純物から成り、前記母材が、オーステナイト相を体積%で1%以上含有し、さらに、前記めっき皮膜は、Fe濃度が8質量%以上15質量%以下であり、且つ、該めっき皮膜における「相平均厚み：2 μ m以下、厚み方向の最大「，相長さ：1.5 μ m以下であ

$$TA1 (^{\circ}C) \leq 530 + 100 \times [Si] - 0.25 \times [Fe] \dots\dots (式2)$$

TA1：合金化温度、[Si]：鋼中Si量、[Fe]：皮膜中Fe濃度

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、局部延性に優れた母材を用い、且つ、高い防錆能を有する、パウダリング性の良好な合金化溶融亜鉛めっき鋼板とその製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】近年、家電、建材、及び自動車の産業分野においては溶融亜鉛めっき鋼板が大量に使用されているが、とりわけ経済性、防錆機能、塗装後の性能の面で合金化溶融亜鉛めっき鋼板が広く用いられている。

【0003】一方、母材性能としては、各種機械、装置類には高性能化と同時に軽量化が強く推進されており、高強度化技術が数多く開発されている。しかしながら、高強度化に伴い、鋼板の延性は損なわれるため、加工性が劣化するという問題を有していた。

【0004】このような問題に対して、特に、穴広げ性が良好であり、真にプレス時の加工性が良好である鋼板として、特開平5-70886号公報は、Si、Alを適量添加し、鋼中に残留オーステナイトを含み、局部延性の著しく改善された材料を提案している。

【0005】一方、製品としての鋼板の性能としては、高強度で且つ加工性に優れ、さらに、経済的に防錆能の高いものが要求される。従って、上記母材に、合金化溶融亜鉛めっきを施した材料が要求されるようになった。

【0006】このようなめっき鋼板を製造するためには、まず、母材は通常、適当な脱脂洗浄工程を経た後、もしくは脱脂洗浄を行うことなく、鋼板を弱酸化性雰囲気もしくは還元性雰囲気中で予熱した後、水素+窒素の還元性雰囲気中で鋼板を焼鈍し、しかる後、鋼板をめっき温度付近まで冷却してから溶融亜鉛浴に浸漬することにより製造される。さらに、合金化溶融亜鉛めっき鋼板は、この後、連続的に熱処理炉で500～600℃の材料温度に3～60秒加熱することにより、Fe-Zn合金めっき層を形

成せしめることになる。このときのめっき層は、Fe-Znの金属間化合物よりなり一般にその平均Fe濃度は8～12質量%である。

最大「，相長さ／「相厚み \leq 1.0……(式1)

【請求項2】 請求項1記載の化学組成を有する鋼板に、750℃以上870℃以下で還元焼鈍を行い、次いで350℃以上550℃以下の低温保持温度(TK)に、滞留時間(tK)20s以上保持し、その後、溶融亜鉛めっきを行ってから、460℃以上600℃未満であって、下記式2を満足する合金化温度(TA1)で合金化処理を行い、その際に合金化温度が550℃以上600℃未満での滞留時間(tA2)をゼロまたは5s以下とすることを特徴とする合金化溶融亜鉛めっき鋼板の製造方法。

成せしめることになる。このときのめっき層は、Fe-Znの金属間化合物よりなり一般にその平均Fe濃度は8～12質量%である。そのめっきの付着量は通常片面当り20～70g/m²であり、この範囲以下のものは通常的手段において製造することが難しく、また、この範囲を上回るものはめっき層の耐パウダリング性を確保することが困難であるので一般には供給されていない。

【0007】このような合金化溶融亜鉛めっき鋼板の母材として、残留オーステナイトを含有する材料を採用する場合、通常の条件下では改善できない次のような問題が生じる。

【0008】まず、Si、Alを添加した鋼板は、還元焼鈍時にSi、Alの酸化物が表面に濃化し、溶融めっき時の濡れ性を著しく劣化することになる。この点に関し、従来にあってもSiの単独添加鋼に対しては、様々な改善方法が提案されており、例えば、特開平8-13114号公報で示されるように、鋼板を前酸化させ、表面のSi酸化物の濃化量を減少させる改善方法が提案されている。

【0009】しかしながら、Si、Alを複合添加した鋼材については、SiよりAlの方が酸素濃度が低くても酸化されるため、より改良された技術が必要となる。勿論、Al、Siが複合添加された場合の濡れ性についての改善は、未だなされていない。

【0010】さらに、合金化時にも、合金化が遅延するために操業性が悪くなるという問題が生じている。これらの濡れ性および合金化時の問題について、現在までのところ、実質的には改善法が提案されていないため、Si、Al複合添加鋼における残留オーステナイトを含む組成を有する母材の合金化溶融亜鉛めっき鋼板は製造されていない。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】本発明の課題は、主として自動車に使用される合金化溶融亜鉛めっき鋼板とその製造方法を提供するものである。

【0012】さらに具体的には、本発明の課題は、特

に、その母材を局部延性に優れた残留オーステナイトを含む鋼板とし、そのときのめっき濡れ性の低下および合金化時の残留オーステナイトの消失を防止し、さらに、パウダリング性を改善し、延性に優れた合金化溶融亜鉛めっき鋼板とその製造方法を提供するものである。

【0013】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、まず、Si、Al複合添加の残留オーステナイト含有材料に、溶融亜鉛めっきを行い、そのときの濡れ性について検討した。

【0014】まず、鋼中にSiおよびAlを含有している材料で、特定の還元焼鈍ヒートパターンで熱処理を行うと、残留オーステナイトが1体積%以上残存し、局部延性に優れ、且つ、高強度の鋼板を製造できることを確認した。

【0015】この材料は、鋼中Si量と鋼中Al量を足すと、0.5%以上であり、鋼中C量は0.05%以上0.20%以下が良好であった。Si量は0.02%以上で、ほぼ0.3%であった。Al量は2.0%以下であった。

【0016】次に、この材料について、780℃以上870℃以下でまず還元焼鈍し、次いで550℃以下350℃以上の低温保持温度領域で冷却を行い、この温度域で20s以上滞留させた後、常温まで冷却を行うと、1体積%以上の残留オーステナイトを含有する鋼材を製造できることを確認した。

【0017】これらの材料について、上記ヒートパターンの還元焼鈍を行った場合、濡れ性を確保するために、鋼中の問題元素であるSi、Alの成分を単独または、複合添加したときの、濡れ性について調査したところ、Siは0.70%より高いと濡れ性を確保することができない。また、Alについては2.0%より高いと、濡れ性を確保することができないことが判明した。

【0018】さらに、両方の鋼中成分を含有した材料についても検討を行ったが、それぞれの濡れ性への関与効果は独立で生じることが判明し、少なくとも、Si: 0.70%以下、Al: 2.0%以下の材料では、濡れ性を確保できることが判明した。

【0019】このようにして濡れ性を確保でき、且つ、残留オーステナイトが所要量だけ存在する材料成分を規定するに至った。これらの鋼材はめっきが可能な延性に富んだめっき材であるが、自動車用として用いるには、このめっき材を合金化させ、合金化溶融亜鉛めっき鋼材

とすることが目標となる。

【0020】そこで、通常の合金化温度460℃～600℃程度で合金化を行ったところ、高温領域での合金化で、極端に加工性が劣化することが判明した。その理由については、高温領域での合金化処理により、残留オーステナイト相の消失が進行したためと推定された。

【0021】そこで、本発明者らは、残留オーステナイト相が消失しない領域を限定するため、鋭意検討した結果、550℃以上600℃以下の温度域で5s超処理されたものについて、著しくオーステナイト相が減少することが判明した。

【0022】以上のことから、合金化時に550℃以上600℃以下の温度域に5s超は処理しないことにより、材料特性の良好な残留オーステナイトを1体積%以上含有するGA鋼板を製造することが可能となった。

【0023】これらの残留オーステナイト相を含むGA鋼板（合金化溶融亜鉛めっき鋼板、以下同じ）をプレス加工したところ、加工性が極めて高く、耐パウダリング性が極めて高いことが要求されることが問題となった。そこで、様々な温度域での合金化を行い、皮膜中Fe濃度が8～15%のGA鋼板を作成し、詳細な調査を行った。

【0024】皮膜を断面方向から、0.01～1.00%程度の薄いナイトール液でエッチングしたものをSEM観察し、断面の組織観察を行い、耐パウダリング性との関係を調査した結果、「相厚みと、「相の最大長さとの比をとると、パウダリング性との相関が良いことが判った。

【0025】「相の最大長さ/「相厚みの比が1.0を越えると急激にパウダリング性が劣化するが、1.0未満であれば、パウダリング性が良好であることが判明した。

【0026】この条件にあう皮膜を製造するための条件についても詳細に調査したところ、まず、合金化温度との相関があることが判明した。さらに、鋼中Si量の高いものでは、合金化温度が高くても上記皮膜条件を満たすことが可能であり、また、皮膜中Fe濃度が低い場合も良好であることが判った。

【0027】そこで、合金化温度の上限について、鋼中Siと皮膜中Fe濃度との関係を式化することにより、皮膜中の合金層構造を決定することが可能であることを見だし、実験により、下記式2を導くことができた。

【0028】

$$TA1(^\circ\text{C}) \leq 530 + 100 \times [\text{Si}] - 0.25 \times [\text{Fe}] \cdots \cdots (\text{式}2)$$

（「相の最大長さ/「相厚み）の値が1.0を越える皮膜構造の場合、パウダリング性の著しい劣化が生じる理由については詳細は不明であるが、下記のように推定することができる。

【0029】まず、「相は鋼板母材側で均一に生成される。この上方（皮膜側）に「相、 δ_1 相の順に生成さ

れるが、「相は均一には生成されず、局部的に、成長の速い部分がある。「相が皮膜中では一番硬い合金相であるため、皮膜が加工を受けたとき、加工に対して一番追従できない相となる。従って、この相の周辺では、歪みが生じることになるが、「相が長くなればなるほど、その周辺での歪みは大きくなることになる。この歪

みは、接している合金相との界面で生じることになるため、「 δ 」相との界面で生じることになるが、「 γ 」相の次に加工性の乏しい「 δ 」相との界面で歪みが最大になるものと推定される。この歪みが「 δ 」相と「 γ 」相との密着力の限界を超えると、界面に亀裂が生じることになる。亀裂は、皮膜剥離の起点となり、パウダリングを生じることになるため、これらの一連の現象はパウダリング性と関連することになる。

【0030】以上のことより、「 γ 」相の最大長さと「 δ 」相の比をとり、これが耐パウダリング性と関係があると推定している。本発明にあっては、皮膜設計を行うために、式2を設定しているが、この理由についても詳細は不明であるが、現象としては、合金化温度の上昇、皮膜中Fe濃度の増加については、「 γ 」相の成長を促すものであるが、鋼中Si量の増加は、「 δ 」相の成長を抑制するものであるため、これを経験的に領域規定したものが、式2である。

【0031】これらのパラメータについての「 δ 」相、「 γ 」相への成長への影響についての詳細は不明であるが、「 δ 」相は通常「 γ 」相より、成長速度が速いことと局所的な成長が生じることが特徴であるものと推定される。この傾向は、皮膜中のFe濃度が高くなると、各相の成長の差が明確になることにより、「 δ 」相の最大長さ／「 δ 」相厚みの比は大きくなる。また、高温での合金化は、合金相の成長を促進させることになるが、「 δ 」相より、「 γ 」相の成長をより、助長するため、高温での合金化ほど、「 δ 」相の最大長さ／「 δ 」相厚みは大きくなる。

【0032】これらのパラメータはパウダリング性を劣化させる方向に効くものと考えられる。鋼中Siについては、「 δ 」相の局所的な成長を抑制する傾向にあり、「 γ 」相を平均的に成長させるため、Fe拡散量が等しい場合、最大長さが小さくなる。すなわち、「 δ 」相の最大長さ／「 δ 」相厚みは小さくなり、パウダリング性は良好となる。

る。これらのことから、式2を作成し、これに従うことでパウダリング性を改善することが可能となった。

【0033】以上のことから、残留オーステナイト相を1体積%以上含有し、且つ、パウダリング性の良好な合金化熔融亜鉛めっき鋼板を製造することが可能となり、本発明を完成した。

【0034】ここに、本発明は次の通りである。

(1) 鋼板母材の表面にめっき皮膜が設けられた合金化熔融亜鉛めっき鋼板であって、前記母材の化学組成が、質量%で、C:0.05%以上0.20%以下、Si:0.02%以上0.70%以下、Mn:0.50%以上3.0%以下、P:0.005%以上0.10%以下、S:0.1%以下、sol.Al:0.10%以上2.0%以下、N:0.01%以下で、且つ、 $Si(\%) + Al(\%) \geq 0.5$ を満足すると共に残部がFeおよび不可避不純物から成り、前記母材が、オーステナイト相を体積%で1%以上含有し、さらに、前記めっき皮膜は、Fe濃度が8質量%以上15質量%以下であり、且つ、該めっき皮膜における「 δ 」相平均厚み:2 μm 以下、厚み方向の最大「 δ 」相長さ:1.5 μm 以下であって、さらに下記式1を満足することを特徴とする合金化熔融亜鉛めっき鋼板。

【0035】

最大「 δ 」相長さ／「 δ 」相厚み $\leq 1.0 \dots$ (式1)

(2) 上記(1)記載の化学組成を有する鋼板に、750℃以上870℃以下で還元焼鈍を行い、次いで350℃以上550℃以下の低温保持温度(TK)に、滞留時間(tK)20s以上保持し、その後、熔融亜鉛めっきを行ってから、460℃以上600℃未満であって、下記式2を満足する合金化温度(TA1)で合金化処理を行い、その際に合金化温度が550℃以上600℃未満での滞留時間(tA2)をゼロまたは5s以下とすることを特徴とする合金化熔融亜鉛めっき鋼板の製造方法。

【0036】

$$TA1(^\circ C) \leq 530 + 100 \times [Si] - 0.25 \times [Fe] \dots \dots (式2)$$

TA1:合金化温度、[Si]:鋼中Si量、[Fe]:皮膜中Fe濃度

【0037】

【発明の実施の形態】本発明において、母材の化学組成、熱処理条件を上述のように規定した理由について以下に述べる。本明細書において化学組成を規定する「%」は特にことわりがない限り、「質量%」である。

【0038】母材の化学組成について:Cについて、0.05%以上0.20%以下と規定する。下限は、残留オーステナイト相を安定に析出させるために、必要なC量であり、0.05%より、低いとオーステナイト相中のC量が下がるため不安定になり、製造することが困難になる。C量の上限は、0.20%とするが、高張力鋼板を製造するためには、C量を増加させることが得策ではあるが、溶接を行う時にCが高すぎると、溶接できない問題があり、0.20%を上限とした。

【0039】また、C量を増加させると、簡易に強度を高くすることは可能であるが、延性が劣化することも同時に生じるため、残留オーステナイト相を安定に含有し、且つ、延性が非常に高いことを考慮すると、C量は0.08%以上0.15%以下で制御することが好ましい。

【0040】Siについては、0.02%以上0.70%以下と規定する。下限については、オーステナイト相の成長を助長し、生成したオーステナイト相中のCの濃縮を助ける働きがある。この濃度未満では、残留オーステナイト相の安定生成が少なく、下限を0.02%とした。上限については、0.70%としており、これを超えたSi量のときは前述したように、還元焼鈍時に特定のヒートパターン(温度域)をとることから、Si酸化物が表面に濃化するため、溶融めっきを行うときに、濡れ性を確保することができない。従って、鋼中Si濃度を上記のように規定する。後工程での合金化が速やかに起こることも考慮

すると、Si量を0.02%以上0.50%以下とすることがより好ましい範囲である。

【0041】Mnについては、0.50%以上3.0%以下と規定する。Mnはオーステナイト相の安定化元素であり、下限値0.50%以上添加することにより、オーステナイト相の安定化の効果がある。しかし、添加量が多すぎると、鋼板の脆化が生じるため、上限を3.0%とする。また、Mn添加量が増加すると、鋼板の製造コストが上がるため、この好ましい範囲としては2.5%程度が良く、Mn量の適正範囲としては0.50%以上2.5%以下とすることが良い。

【0042】Pについては、0.005%以上0.10%以下と規定する。Pは不可避免的に混入する元素であるため、低い方が好ましいが、0.005%未満に調整するためには、コストが高くなるため、0.005%を下限とする。0.10%超では鋼板の延性が劣化するため、0.10%以下と規定する。

【0043】Sについては、0.1%以下と規定する。Sも不純物として鋼中に含有されるものであるため、低濃度である方が良い。0.1%を越えて含有されると、MnSの析出が目立つようになり、鋼板の延性を阻害するのみならず、オーステナイト相の安定化元素であるMnを析出物として消費してしまうため、S含有量は0.1%以下と規定している。下限については特に設定しないが、通常は0.001%程度の材料までであれば、特に問題なく製造可能である。

【0044】Alについては、0.10%以上2.0%以下と規定する。Alも、Siと同様に、フェライト相の体積率を増加させることにより、オーステナイト相中のC量を増加させる元素である。このような効果は0.10%以上で発揮される。上限については2.0%とするが、2.0%を超えると、鋼中に介在物が多数増加し、延性を劣化させる。

【0045】AlはSiと同様の効果により、オーステナイト中のC量を増加させることが可能であるが、実際にはSi、Alともに添加することにより、効果的にフェライトの体積率を増加させ、オーステナイト中のC量を増加させ、オーステナイト相の安定化を行うことが可能である。

【0046】これらのことより、残留オーステナイトを鋼中に1体積%以上残存させるためには、 $Si(\%) + Al(\%) \geq 0.5$ を満足する必要がある。SiおよびAl量が上式を満たすと、残留オーステナイトが1体積%以上残存する鋼材を製造することが可能である。

【0047】Nについては、0.01%以下と規定する。鋼中Nも不可避不純物であり、含有量は低い方が好ましい。N含有量が0.01%を越えるとAINが生成されやすく、Alを消耗してしまうので、0.01%以下と規定する。下限は規定しないが、通常0.0002%程度までであれば、特に問題なく製造可能である。

【0048】本発明において母材の化学組成は上記各成分以外はFeおよび不純物であるが、不可避不純物としてのN、S以外に、Ni、Co、Cu、Cr等が合計で0.2%以下程度は許容される。

【0049】次に、上記母材を溶融めっき製造ラインで溶融亜鉛めっきを施して合金化溶融亜鉛めっき鋼板を製造する方法について、各工程を順次説明する。まず、鋼板である母材は、上記組成であれば、熱間圧延後、酸洗を行った鋼板であっても、あるいは熱延鋼板を冷間圧延した材料でも、どちらでも良い。

【0050】鋼板には、圧延油または、防錆油などの油が塗布されている場合が多いため、溶融めっきの前処理としては、脱脂を行うことが好ましい。脱脂方法としては、アルカリ脱脂、アルカリ中での電解脱脂などを使用することが多く、通常の製造ラインでは、5~20%の水酸化ナトリウムを使用することが多い。また、熱延黒皮材をCGL設備で直接還元し、めっきする場合、または、黒皮材を溶融めっき設備中で酸洗し脱スケールするような場合には、脱脂は必要はない。

【0051】また、鋼板表面の油分を燃焼させてしまうために、脱脂を省略することも可能である。このように、本発明では、どのような鋼板でも、特に問題なく適応可能である。

【0052】次工程としては、予備加熱を行う。ここでは、バーナによるガス加熱方式のもの、または、ラジアンチューブを用いた加熱方式などがあるが、どちらの方式の炉を使用しても問題はない。

【0053】但し、Si、Al量は、少なくとも、合計量が0.5%以上となるため、まず表面を酸化して表面へのSi、Alの酸化物の優先酸化を防止し、そして後の還元焼鈍により、還元鉄を生成させる方が、濡れ性を確保するには好ましい。この段階での目標酸化量としては、 $Si: 0.2\%$ 以下、または、 $Al: 1.0\%$ 以下では $0.2g/m^2$ 以上であれば、十分めっき可能である。

【0054】また、Si: 0.2%越えるが、または、Al: 1.0%越える場合については、 $0.5g/m^2$ 以上の酸化鉄を生成させることが好ましい。次に、還元焼鈍を行う。還元焼鈍は、まず、780℃以上870℃以下の温度に昇温することで行う。ここでは、フェライト+オーステナイト2相組織を製造するために、 Ac_1 変態点以上 Ac_2 変態点以下の温度域に加熱する必要があり、低すぎると、セメンタイトの再固溶に時間がかかりすぎ、一方、高すぎると、オーステナイトの体積率が増加しすぎるため、オーステナイト中のC量が低下する。

【0055】以上のことから、温度の上下限を870℃および780℃と規定している。以降のヒートパターンについては、700℃までを徐冷することが好ましく、また、700℃から次の温度領域の350℃~550℃への冷却速度は50℃/s程度が好ましい。しかしながら、これらの冷却パターンは溶融めっき設備では実現で

きないことも多い。

【0056】しかし、残留オーステナイトを安定に生成させ、適当なフェライト体積濃度に調整することができれば、上記、ヒートパターンに固執する必要はない。例えば、780℃から20℃/sで500℃まで直線的に冷却された材料でも、残留オーステナイトを1体積%以上に調整することは十分可能である。

【0057】350℃～550℃での処理は20s以上と規定する。まず、この温度域では、オーステナイトをベイナイト変態させながら、Cの濃縮を促進させる。550℃を上回るとベイナイト変態が生じず、一方、350℃を下回ると下部ベイナイトとなって、オーステナイトへのC濃縮が十分起こらなくなる。従って、350℃以上550℃以下と規定する。

【0058】この温度域での滞留時間は、20s以上と規定するが、この時間は、オーステナイト中に十分Cが濃縮するための必要時間であり、好ましくは60s以上が良い。

【0059】過時効処理の温度域は、次工程で溶融めっきを施すため、浴温以上、最低でも浴温より、10℃低い温度以上で行う方が良い。例えば、浴温が450℃の場合、過時効処理温度は、440℃以上が好ましい。以降の合金化処理で残留オーステナイトの体積率が減少することを考慮すると、この温度域での滞留時間の好ましい範囲は、60s以上であり、できる限り、この温度域で長時間滞留している方が良く、実質上の滞留時間は90s程度が最長滞留時間となることが多い。

【0060】このような予備処理工程を経てから、続いて、溶融めっきを行う。このときの溶融めっき方法は従来法に準じており、浴中A1濃度は0.08%～0.16%程度で行われることが多く、めっき浴温度は440℃から480℃程度で行われることが多い。めっき後には、ガスワイピングにより、目付量を調整し、引き続き、合金化炉に入る。

【0061】このときの合金化によっては、皮膜中Fe濃度を8%以上15%以下とする。下限については、これより低いFe濃度では、表面に η -Znが残存するため、塗装性、溶接性、フレーキング性が劣化してしまう。また、上限については、皮膜中铁濃度が15%より高くなると、 Γ 相の厚みが2.0 μ mの規定量を超えてしまい、パウダリング性の劣化が著しくなる。従って、

皮膜中铁濃度を8%以上15%以下と規定する。好ましくは8～11%である。

【0062】合金化後のめっき皮膜の特徴としては、 Γ 相厚み：2.0 μ m以下、最大 Γ 相長さ：1.5 μ m以下とし、下記式1を満足することを規定する。

最大 Γ 相長さ/ Γ 相厚み ≤ 1.0 ・・・(式1)

本発明において、 Γ 相厚みを2.0 μ m以下とするのは、それを超えると、パウダリング性の劣化が著しく増加するためである。従って、2.0 μ m以下と規定する。パウダリング性の良い範囲として、より好ましい範囲では1.0 μ m以下である。 Γ 相厚みの下限は特に規定しないが、TEMなどで確認できる範囲として、0.01 μ m程度が適当と考えられる。

【0063】 Γ 相については、最大長さによって規定する。 Γ 相は、通常の場合、成長は不均一に起こり、針状の形状をしており、局所的に成長している。この局所的に成長している部分と Γ 相との間で亀裂が生じ、皮膜剥離の起点となる。従って、 Γ 相の最大長さを規定する必要がある。

【0064】本発明において Γ 相の最大長さを1.5 μ m以下とするのは、この値を超えると、 Γ 相厚みの制限と同様に、パウダリング性が著しく劣化する。従って、1.5 μ m以下と規定する。好ましくは1.0 μ m以下である。

【0065】さらに、上記範囲でも、 Γ 相の最大長さ/ Γ 相厚みの比が1.0を超えるとパウダリング性が著しく劣化することが確認された。この原因については、詳細は不明であるが、 Γ 相と Γ 相厚みとの比で一番歪みが集中する部分が、上記式1で規定する値が1.0超の領域と一致しており、かかる領域では Γ 相と Γ 相との界面に歪みが集中することにより、歪みエネルギーがこの界面の密着力を越えると、亀裂が生じ、パウダリングを引き起こすものと考えられる。

【0066】従って、 Γ 相の最大長さ/ Γ 相厚みの比を1.0以下とする。以上のような皮膜構造および母材構造をもった合金化溶融亜鉛めっき鋼板を製造するために、合金化温度(TA1)を460℃以上600℃未満とし、合金化温度が550℃以上600℃未満での滞留時間(tA2)をゼロもしくは5s以下とする。

【0067】

$$TA1(^\circ C) \leq 530 + 100 \times [Si] - 0.25 \times [Fe] \dots (式2)$$

TA1：合金化温度、[Si]：鋼中Si量、[Fe]：皮膜中Fe濃度

合金化温度(TA1)の範囲を460℃以上600℃未満とする。下限未満では、合金化速度が遅く、生産性が悪く実質上の合金化処理を行うことができない。上限については、これ以上高い温度で合金化を行うと、皮膜中に Γ 相が非常に多量に出現するため、パウダリング性の劣化が著しく製品とならない。

【0068】さらに、この合金化温度の範囲内で550℃以上600℃以下の範囲内での滞留時間をゼロまたは5s以下と規定する。550℃以上600℃未満の範囲では、鋼中のオーステナイト相が不安定になり、分解することになる。鋼中のオーステナイト相が分解してしまうと、高強度であり、延性を持つ特性が失われてしまう。しかしながら、合金化温度が高いと合金化速度が速く、特に、鋼中Si量の高い材料については、有利であ

る。この温度域に滞留した場合には、オーステナイト相が消失してしまわないで、材料特性を保持できる時間として、5 s以下を規定している。

【0069】このように本発明によれば、残留オーステナイト相を1体積%以上含有するGA鋼板を製造することが可能となる。残留オーステナイト相が1体積%以上とする理由は、これより低い量では、延性を良好にすることができないからである。上限は規定しないが、上記に規定される母材成分では、多くても15体積%以下の残留オーステナイトを生成する材料となることが多い。

【0070】最後に、合金化温度の上限を式2により、規定しているが、その限定理由は次の通りである。式2は、前述の皮膜構造において、「 Γ 」相の最大長さ/ Γ 相の厚みの比を1.0以下とするための経験式であり、Si濃度は合金化温度を上げてもパウダリング性を劣化させない作用を持っており、Fe濃度は、高くなると、パウダリング性を劣化させることになる。

【0071】以上のことから、経験的に、合金化温度の上限を式2により規定し、パウダリング性の劣化を抑制することができる。このように本発明にしたがって、母材を規定し、還元焼鈍、溶融めっきおよび合金化条件を設定することにより、延性に富み、さらに、皮膜密着性の優れたGA鋼板を製造することが可能となった。

【0072】

【実施例】表1に化学組成を示す鋼材を実験室で溶製し、熱間圧延および冷間圧延して、厚さ1.4mmの母材となる鋼板とした。

【0073】これらの鋼板から幅80mm、長さ200mmの板片を切り出し、この冷延鋼板を溶融めっきシミュレータ（レスカ（株）製）装置を使用し、予備加熱を大気中または、窒素中で550℃まで15℃/sで昇温し保持時間2sで行い200℃まで冷却した後、還元焼鈍を10%水素-窒素（露点-60℃以下）の雰囲気中で表2に示す所定のヒートパターンにより、還元焼鈍した後、溶融めっきを行った。

【0074】溶融めっき浴は、Al濃度が0.12%で

Fe飽和浴を使用し、浴温は460℃で行った。合金化処理については、めっき直後、シミュレータ内で赤外加熱炉を使用して行った。このときのヒートパターンは表3に記入する。

【0075】このようにして得られた合金化溶融亜鉛めっき鋼板について、次の要領で特性を行い、結果は表3にまとめて示す。そのときの各特性の評価方法は次の通りであった。

【0076】（1）引張り試験

得られた合金化溶融亜鉛めっき鋼板（GA）をJIS5号引張試験片のサイズに加工し、引張り試験を行った。

【0077】（2）穴広げ試験

同様のGAについて70mm角に切断し、クリアランス0.1mmで直径10mmの穴を打ち抜いた試験片について、内径36.5mmφのダイスを用いてしわ押さえ力3トンで押さえた状態で33mmφのポンチを押込み、亀裂発生限界の穴直径を測定した。

【0078】（3）オーステナイト量の測定

皮膜を酸溶解にて除去した後、X線反射強度測定により、残留オーステナイト量の測定を行った。

【0079】（4）パウダリング性の測定

GA鋼板から直径60mmの円盤を打ち抜き、ポンチ径30mm、ダイス肩R3mm金型で円筒カップをプレス成形し、カップの壁の外面にて粘着テープによる剥離を行い、めっきの総剥離重量を測定した。

【0080】（5） Γ 相厚みおよび Γ 相最大長さの測定

皮膜および母材界面を断面方向から研磨し、0.05%の硝酸-アルコール液（ナイター液）で1分間エッチングして、電子顕微鏡により、10ヶ所の Γ 相厚みを測定し、平均値を Γ 相厚みとした。同様の方法で Γ 相厚みについても測定を行い、30個以上の Γ 相の長さを測定し、最大5点の平均を最大長さとした。

【0081】

【表1】

	C	P	Mn	Si	S	sol.Al	N	Si+Al
A	0.12	0.015	1.50	0.02	0.008	1.50	0.002	1.52 \geq 0.5
B	0.11	0.013	1.50	0.50	0.005	1.02	0.005	1.52 \geq 0.5
C	0.18	0.010	0.50	0.70	0.005	0.80	0.008	1.50 \geq 0.5
D	0.05	0.008	0.80	0.02	0.005	0.50	0.004	0.52 \geq 0.5
E	0.20	0.010	2.00	0.43	0.003	0.10	0.005	0.53 \geq 0.5
F	0.08	0.015	1.70	0.15	0.005	1.55	0.005	1.70 \geq 0.5
G	0.20	0.010	2.00	0.85	0.003	0.10	0.005	0.95 \geq 0.5
H	0.08	0.015	1.70	0.15	0.005	0.10	0.005	0.25 \leq 0.5
I	0.18	0.010	0.50	0.01	0.005	0.80	0.008	0.81 \geq 0.5
J	0.05	0.008	0.80	0.02	0.005	0.03	0.004	0.05 \leq 0.5
K	0.08	0.010	1.70	0.01	0.005	0.10	0.004	0.11 \leq 0.5

【0082】

【表2】

記号	予備加熱	還元焼鈍(1)	還元(2)	備考
①	大気中・550℃	780℃, 30 s 保持	550℃, 20 s 保持	還元雰囲気10%H, 中, D.P.--40℃
②	大気中・550℃	800℃, 30 s 保持	450℃, 20 s 保持	還元雰囲気20%H, 中, D.P.--40℃
③	大気中・550℃	820℃, 30 s 保持	500℃, 60 s 保持	還元雰囲気15%H, 中, D.P.--30℃
④	大気中・550℃	870℃, 30 s 保持	350℃, 90 s 保持	還元雰囲気15%H, 中, D.P.--30℃
⑤	N, 中・550℃	800℃, 30 s 保持	500℃, 30 s 保持	還元雰囲気10%H, 中, D.P.--40℃
⑥	N, 中・550℃	850℃, 30 s 保持	500℃, 30 s 保持	還元雰囲気6%H, 中, D.P.--40℃
⑦	N, 中・550℃	800℃, 30 s 保持	450℃, 120 s 保持	還元雰囲気20%H, 中, D.P.--60℃
⑧	大気中・550℃	780℃, 30 s 保持	500℃, 10 s 保持	還元雰囲気10%H, 中, D.P.--40℃
⑨	大気中・550℃	800℃, 30 s 保持	300℃, 20 s 保持	還元雰囲気20%H, 中, D.P.--40℃
⑩	大気中・550℃	730℃, 30 s 保持	500℃, 60 s 保持	還元雰囲気15%H, 中, D.P.--30℃
⑪	大気中・550℃	800℃, 30 s 保持	600℃, 20 s 保持	還元雰囲気20%H, 中, D.P.--40℃

【0083】

【表3】

No	鋼種	焼鈍	合金化元素・加熱時間	CA温度上限 (TA1) (式2)	550℃～600℃ 滞留時間 (tA2)	皮膜中 Fe濃度 (%)	「相平均厚み」 (μm)	最大「相厚み」 (μm)	「相厚み」 (式1)	母材			延性	パウダリング	総合評価
										γ相体積率 (%)	Tg MPa	全伸び			
01	A	①	520℃×20s, 放冷	529.5	0 0 s	10.0	0.5	0.3	0.80	5	650	25	◎	◎	◎
02	A	③	515℃×30s, 放冷	529.0	0 s	12.0	0.8	0.6	0.75	10	645	24	◎	◎	◎
03	A	④	525℃×25s, 放冷	528.25	0 s	15.0	1.0	0.9	0.90	12	635	30	◎	◎	◎
04	B	②	530℃×20s, 放冷	577.75	0 s	9.0	0.5	0.2	0.40	10	608	26	◎	◎	◎
05	B	③	575℃×2s→520℃×10s, 放冷	577.5	2 s	10.0	0.6	0.3	0.50	8	592	25	◎	◎	◎
06	B	④	550℃×5s→500℃×15s, 放冷	577.25	5 s	11.0	0.7	0.4	0.57	5	599	30	◎	◎	◎
07	C	③	580℃×2s→500℃×15s, 放冷	597.5	2 s	10.0	0.8	0.2	0.25	2	628	20	◎	◎	◎
08	D	⑥	520℃×15s, 放冷	530.0	0 s	8.0	0.4	0.1	0.25	10	618	22	◎	◎	◎
09	D	⑤	520℃×15s, 放冷	530.0	0 s	8.0	0.4	0.1	0.25	11	615	25	◎	◎	◎
10	D	⑦	520℃×15s, 放冷	530.0	0 s	8.0	0.4	0.1	0.25	8	610	28	◎	◎	◎
11	E	④	550℃×1s→500℃×18s, 放冷	570.5	1 s	10.0	1.5	0.5	0.25	2	555	18	◎	◎	◎
12	F	⑦	540℃×15s→	542.5	0 s	10.0	0.8	0.4	0.50	8	450	25	◎	◎	◎
13	G	③	濡れ性不良							5	605	25	◎	—	×
14	H	⑥	530℃×15s, 放冷	542.5	0 s	10.0	0.9	0.3	0.33	0.5	650	15	×	◎	×
15	I	⑤	515℃×20s, 放冷	528.5	0 s	10.0	1.2	1.8	1.5	0.1	563	15	×	×	×
16	J	②	515℃×20s, 放冷	529.5	0 s	10.0	0.8	0.7	0.88	0.2	610	8	×	◎	×
17	K	②	515℃×20s, 放冷	528.5	0 s	10.0	0.8	0.5	0.625	0.8	680	11	×	○	×
18	B	③	545℃×15s, 放冷	570.75	0 s	9.0	0.6	0.1	0.166	0.2	560	15	×	◎	×
19	B	④	545℃×15s, 放冷	570.75	0 s	9.0	0.6	0.1	0.166	0.1	560	12	×	◎	×
20	B	⑤	545℃×15s, 放冷	570.75	0 s	9.0	0.6	0.1	0.166	0.1	670	10	×	○	×
21	E	①	545℃×15s, 放冷	570.75	0 s	9.0	0.6	0.1	0.166	0.8	565	18	△	◎	△
22	E	③	585℃×5s, 放冷	570.50	5 s	10.0	0.8	1.2	1.5	1.1	585	18	○	×	×
22	E	④	565℃×8s, 放冷	570.50	8 s	10.0	0.9	1.0	1.1	0.8	565	18	△	×	×
23	E	③	535℃×30s, 放冷	569.75	0 s	13.0	2.2	1.4	0.636	5.0	565	20	◎	×	×
24	E	③	535℃×40s, 放冷	569.75	0 s	15.0	2.3	1.6	0.636	4.5	565	18	◎	×	×

【0084】

【発明の効果】以上の説明からも明らかなように、本発明によれば、優れたパウダリング性と延性、そして加工

性が確保できる合金化溶融亜鉛めっき鋼板が得られ、自動車用の材料として特に適するものであって、本発明の実用上に意義は大きい。